



PCT/JP 2004/008588

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.06.2004

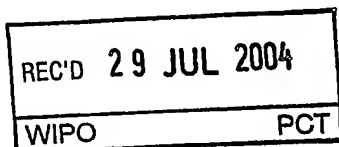
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 4月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-121005
[ST. 10/C]: [JP 2004-121005]

出 願 人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

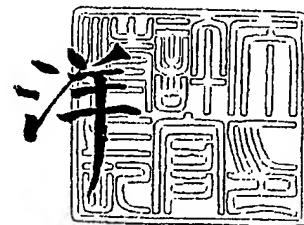


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Director,
Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3061565

【書類名】 特許願
【整理番号】 P1824PR1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09J183/04
C09J183/05
C09J183/07
C08L 83/04

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 ナカムラ アキヒロ
【氏名】 中村 昭宏

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-169533
【出願日】 平成15年 6月13日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) (a) 一分子中に平均 1 個以上のアルケニル基を有する生ゴム状のオルガノポリシロキサンと (b) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成り、 $SiO_{4/2}$ 単位に対する $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル比が 0.5 ~ 1.5 であるオルガノポリシロキサンレジン混合物、もしくは前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の部分縮合反応物、

(B) 一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.5 ~ 150.0 モルとなる量 }、

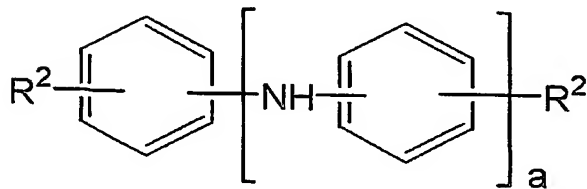
(C) 芳香族アミン化合物および/または芳香族アミノ基含有オルガノシロキサン { (A) 成分 100 重量部に対して 0.001 ~ 10 重量部 }、および

(D) 白金系触媒 (本組成物を硬化させるに十分な量) から少なくともなるシリコン系感圧接着剤。

【請求項 2】

(C) 成分の芳香族アミン化合物が、一般式：

【化 1】

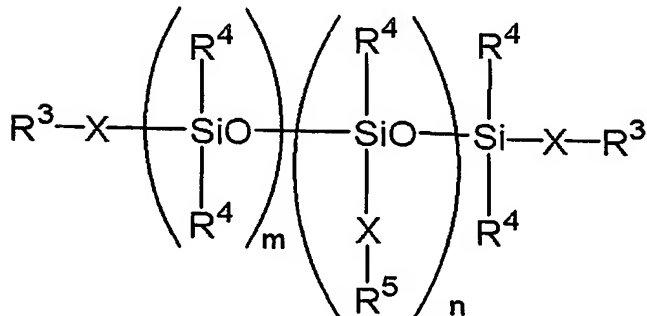


(式中、 R^2 は H、OH、または一価炭化水素基であり、 a は 1 以上の整数である。) で表されることを特徴とする、請求項 1 記載のシリコン系感圧接着剤。

【請求項 3】

(C) 成分の芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンが、一般式：

【化 2】



(式中、 R^3 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基または芳香族アミノ基であり、 R^4 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は芳香族アミノ基であり、X は単結合、酸素原子、アルキレン基、またはアルキレンオキシ基であり、 m は正数であり、 n は 0 または正数であり、但し、 n が 0 のとき、 R^3 の少なくとも一つは芳香族アミノ基である。)

で表されることを特徴とする、請求項 1 記載のシリコン系感圧接着剤。

【請求項 4】

支持フィルムと、その上に形成された、請求項 1 または 2 記載のシリコン系感圧接着剤の硬化によるシリコン系感圧接着層とを有することを特徴とする粘着テープ。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコン系感圧接着剤および粘着テープ

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン系感圧接着剤および粘着テープに関し、詳しくは、高温に曝された後の再はく離性が良好である感圧接着層を形成するシリコン系感圧接着剤、および高温に曝された後の再はく離性が良好である粘着テープに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン系感圧接着剤は、電気絶縁性、耐熱性、粘着性等が優れることから、信頼性が要求される用途で使用されている。このシリコン系感圧接着剤は、その硬化機構により、例えば、付加反応硬化型、縮合反応硬化型、パーオキサイド硬化型に分類され、室温もしくは加熱によって速やかに硬化することから、付加反応硬化型のものが好適に使用されている。

【0003】

付加反応硬化型のシリコン系感圧接着剤としては、例えば、(a) $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、Rは炭素数6以下の一価炭化水素基である。)と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンレジン、(b) 分子鎖両末端のケイ素原子にビニル基を結合したジオルガノポリシロキサン、(c) ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (a) 成分と (b) 成分の合計のアルケニル基に対して当該 (c) 成分中のケイ素原子結合水素原子が1.0~20.0となる量}、および白金系触媒からなるシリコン系感圧接着剤 (特許文献1参照) ; (A) 分子鎖両末端のケイ素原子にアルケニル基を結合したジオルガノポリシロキサン、(B) $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、Rはアルキル基、アルケニル基、または水酸基である。)と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンレジン、(C) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基に対して当該 (C) 成分中のケイ素原子結合水素原子が1~20となる量}、(D) 白金系触媒、および (E) 有機溶剤からなるシリコン系感圧接着剤 (特許文献2参照) ; (イ) 分子鎖両末端のケイ素原子に水酸基を結合し、アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンと $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、Rは炭素数3以下の一価炭化水素基である。)と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンを部分縮合したオルガノポリシロキサン、(ロ) ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (イ) 成分中のアルケニル基に対する当該 (ロ) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が1~30となる量}、および白金系触媒からなるシリコン系感圧接着剤 (特許文献3参照) が知られている。

【0004】

しかしながら、従来のシリコン系感圧接着剤では、被着体に粘着した状態で長時間高温に曝された後、被着体に貼り付けた粘着テープをはがすと、感圧接着層の一部が被着体上に残るといった問題があった。特に、電気回路基板のはんだリフロー工程において、熱処理用マスキングテープとして使用した場合には、熱処理後にテープをはがす際に前記基板上に感圧接着層が残ると、後の工程で支障が生じるという問題があった。

【特許文献1】特公昭54-37907号公報

【特許文献2】特開昭63-22886号公報

【特許文献3】特公平5-34391号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高温に曝された後の再はく離性が良好である感圧接着層を形成するシリコン系感圧接着剤、および高温に曝された後の再はく離性が良好である粘着テープを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のシリコーン系感圧接着剤は、

(A) (a) 一分子中に平均1個以上のアルケニル基を有する生ゴム状のオルガノポリシロキサンと (b) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成り、 $SiO_{4/2}$ 単位に対する $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル比が0.5～1.5であるオルガノポリシロキサンレジンの混合物、もしくは前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の部分縮合反応物、

(B) 一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン } (A) 成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～150.0モルとなる量}、

(C) 芳香族アミン化合物および/または芳香族アミノ基含有オルガノシロキサン } (A) 成分100重量部に対して0.001～10重量部}、および

(D) 白金系触媒 (本組成物を硬化させるに十分な量) から少なくともなることを特徴とする。

【0007】

また、本発明の感圧接着性テープは、支持フィルムと、その上に形成された、上記のシリコーン系感圧接着剤の硬化によるシリコーン系感圧接着層とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明のシリコーン系感圧接着剤は、高温に曝された後の再はく離性が良好である感圧接着層を形成することができるという特徴があり、また、本発明の粘着テープは高温に曝された後の再はく離性が良好であるという特徴がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

はじめに、本発明のシリコーン系感圧接着剤について詳細に説明する。

(A) 成分は本組成物の主成分であり、(a) 一分子中に平均1個以上のアルケニル基を有する生ゴム状のオルガノポリシロキサンと (b) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成り、 $SiO_{4/2}$ 単位に対する $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル比が0.5～1.5であるオルガノポリシロキサンレジンの混合物、もしくは前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の部分縮合反応物である。

【0010】

(a) 成分の生ゴム状のオルガノポリシロキサンは、一分子中に平均1個以上のアルケニル基を有するが、これは、アルケニル基が一分子中に平均1個未満であると、得られる感圧接着剤の凝集力 (保持力) が低下するためである。(a) 成分は生ゴム状であるが、その可塑性 (JIS K 6249に規定される方法に準じて測定された可塑性: 25℃、4.2gの球状試料に1kgfの荷重を3分間かけたときの値) が50～200の範囲内であることが好ましく、特に80～180の範囲内であることが好ましい。また、(a) 成分の分子構造は限定されないが、実質的には直鎖状であることが好ましく、一部分枝を有していてもよい。(a) 成分中のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。(a) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基; イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基; フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基; ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基; クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。さらに、(a) 成分を下記 (b) 成分と部分縮合反応させる場合には、(a) 成分は少なくとも0.01重量%のケイ素原子結合水酸基もしくはケイ

素原子結合加水分解性基を有することが好ましい。この加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基；イソプロペノキシ基；アミノキシ基が挙げられる。

【0011】

また、(b) 成分は、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成るオルガノポリシロキサンレジンである。上式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が挙げられ、特に、メチル基、ビニル基、フェニル基であることが好ましい。さらに、(b) 成分を前記 (a) 成分と部分縮合反応させる場合には、(b) 成分は少なくとも 0.01 重量% のケイ素原子結合水酸基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有することが好ましい。この加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基；イソプロペノキシ基；アミノキシ基が挙げられる。また、(b) 成分は、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成るが、他に $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位や $R^1SiO_{3/2}$ 単位を有していてもよく、(b) 成分中の $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位の合計含有量が 50 重量% 以上であることが好ましく、さらに 80 重量% 以上であることが好ましく、特に、100 重量%、すなわちこれらの 2 つの単位のみからなることが好ましい。(b) 成分は、 $SiO_{4/2}$ 単位に対する $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル比が 0.5 ~ 1.5 の範囲内であり、好ましくは、0.5 ~ 1.0 の範囲内であり、特に好ましくは、0.6 ~ 0.9 の範囲内である。これは、このモル比が上記範囲の下限未満であると、得られる感圧接着剤のタックが低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる感圧接着剤の粘着力が低下する傾向があるからである。

【0012】

(A) 成分は、(a) 成分と (b) 成分の混合物でもよく、また (a) 成分と (b) 成分の部分縮合反応物でもよいが、(A) 成分中、(a) 成分と (b) 成分の重量比は 1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲内であることが好ましく、さらには、2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲内であることが好ましく、特に、3 : 7 ~ 7 : 3 の範囲内であることが好ましい。なお、(a) 成分と (b) 成分を部分縮合反応する方法としては、例えば、これらの成分を加熱して部分縮合反応する方法、これらの成分を水酸化カリウム、水酸化バリウム等の塩基；アンモニア水；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等のアミン類；テトラブチルチタネート、テトライソブチルチタネート等のチタン化合物；オクチル錫ジアセテート等の錫化合物；ヘキサメチルジシラザン等の触媒の存在下で部分縮合反応する方法が挙げられる。

【0013】

(B) 成分は本組成物の架橋剤であり、一分子中に平均 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(B) 成分中のケイ素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。(B) 成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等とアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような (B) 成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、分枝鎖状、環状、網状、一部分枝を有する直鎖状が挙げられ、特に、直鎖状

であることが好ましい。また、(B)成分の25℃における粘度は特に限定されないが、0.1～500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、1～100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0014】

このような(B)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式： $R^6_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^6HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン、式： $R^6_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン、式： $R^6HSiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^6SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位または式： $HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンレジン、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、 R^6 はアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

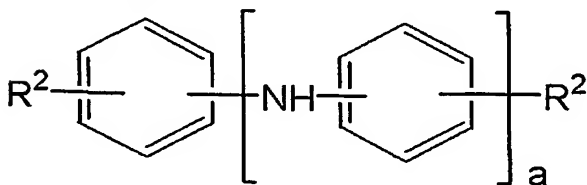
【0015】

(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～150.0モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.6～150.0モルの範囲内となる量であり、さらに好ましくは、0.7～140.0モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.8～130.0モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られる感圧接着剤が十分に硬化しなくなったり、また凝集力(保持力)が低下するためであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる感圧接着剤の剥離紙もしくは剥離フィルムに対する剥離抵抗が大きくなり、さらにこの剥離抵抗が経時的に大きくなるためである。

【0016】

(C)成分は、高温に曝された後の再はく離性を向上するための成分であり、芳香族アミン化合物および/または芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンである。(C)成分の芳香族アミン化合物は特に限定されないが、好ましくは一般式：

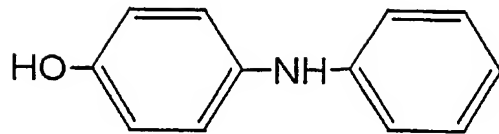
【化1】



で表される化合物である。上式中の R^2 は互いに同じかまたは異なり、H、OH、または一価炭化水素基であり、好ましくは、H、または一価炭化水素基である。 R^2 の一価炭化水素基としては、前記 R^1 で例示した置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、好ましくは直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキル基である。また、上式中のaは1以上の整数である。(C)成分の芳香族アミン化合物としては、次のような化合物、あるいはその芳香族環の水素原子の一部を、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基で置換した誘導体が例示される。

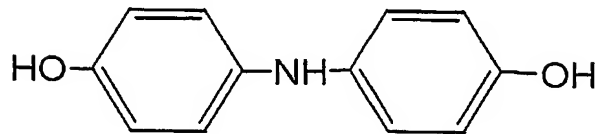
式：

【化 2】



式:

【化 3】



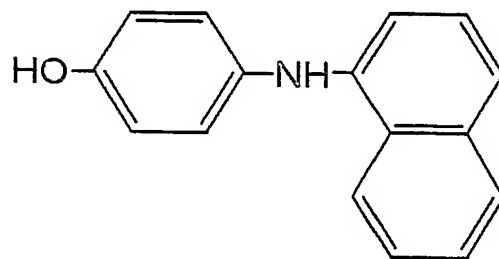
式:

【化 4】



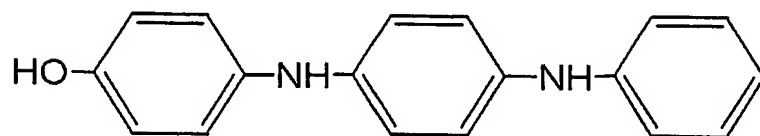
式:

【化 5】



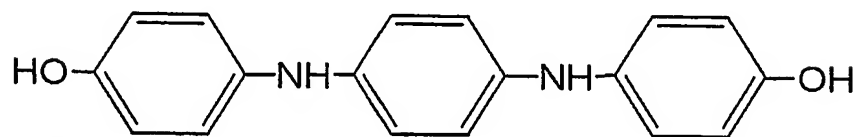
式:

【化 6】



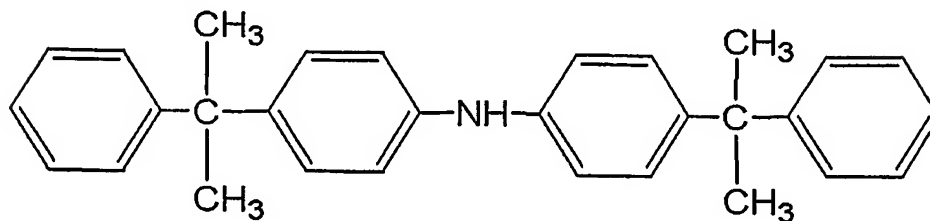
式:

【化 7】



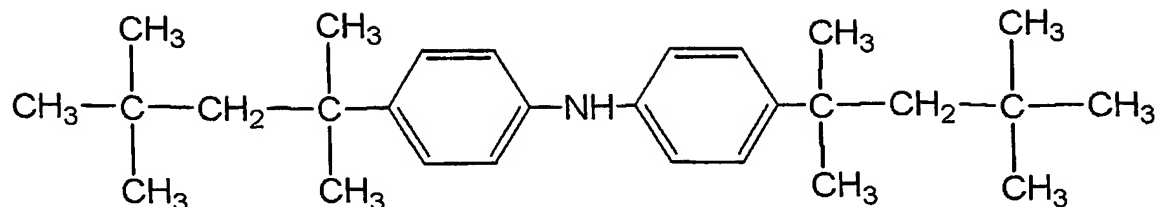
式:

【化 8】



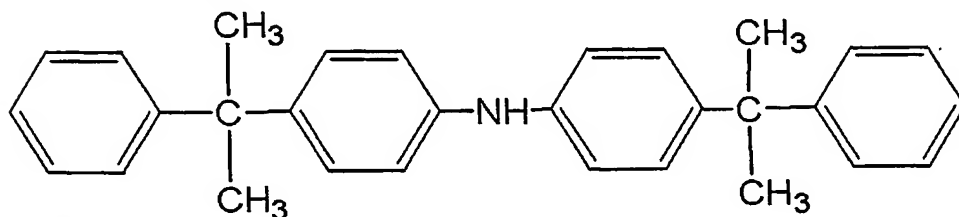
式:

【化 9】



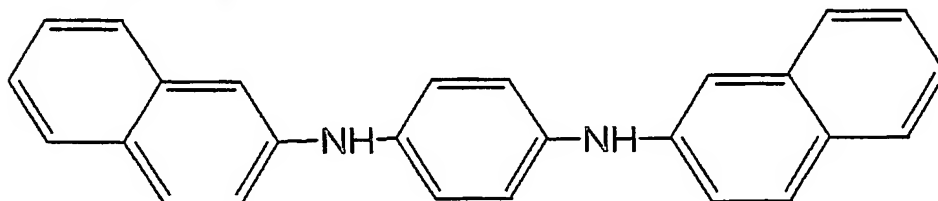
式:

【化 10】



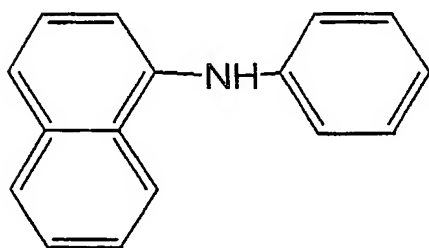
式:

【化 11】



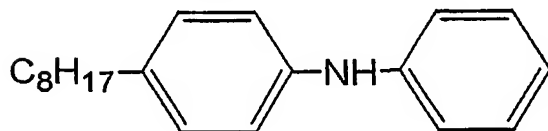
式:

【化 12】



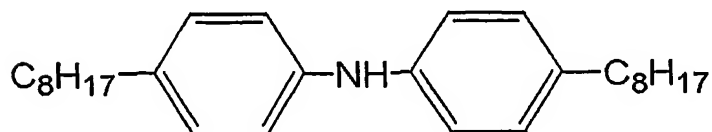
式:

【化 13】



式:

【化 14】

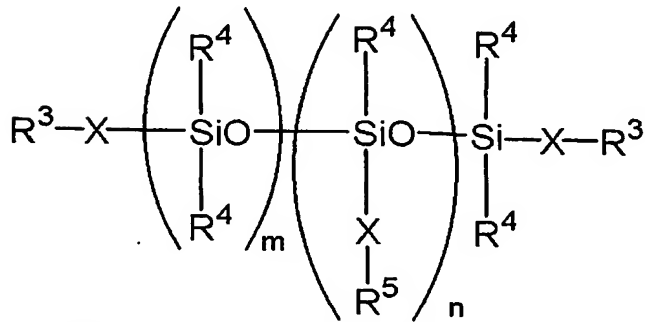


【0017】

一方、(C) 成分の芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンは、一分子中のケイ素原子に少なくとも 1 個の芳香族アミノ基が結合しているものであれば特に限定されない。この芳香族アミノ基の結合位置は限定されず、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。このようなオルガノシロキサンの分子構造は特に限定されず、例えば、直

鎖状、環状、分岐状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、好ましくは直鎖状である。(C) 成分の芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンとして、好ましくは、一般式：

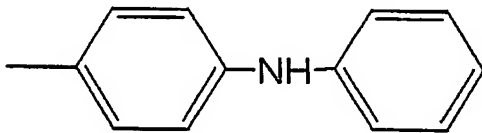
【化15】



で表されるオルガノシロキサンである。上式中、 R^3 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基または芳香族アミノ基であり、 R^3 の置換もしくは非置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等とアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、 R^3 の芳香族アミノ基としては、次のような基、あるいはその芳香族環の水素原子の一部を、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基等の分岐鎖状アルキル基で置換した基が例示される。

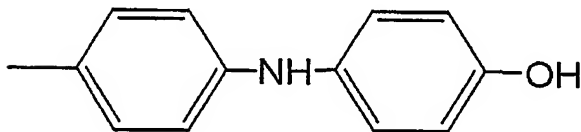
式：

【化16】



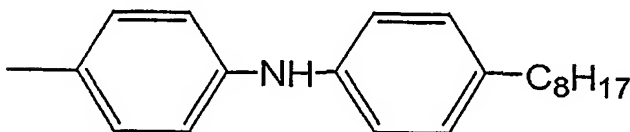
式：

【化17】



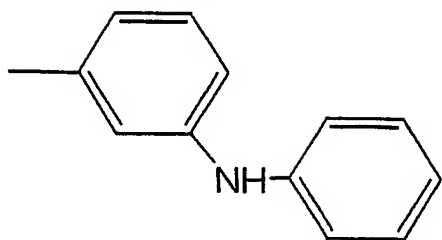
式：

【化18】



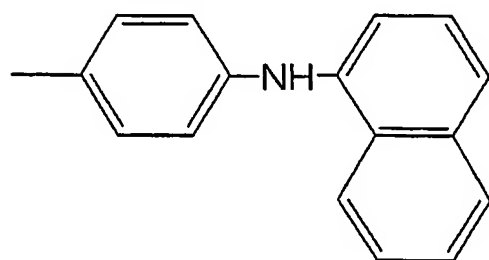
式：

【化19】



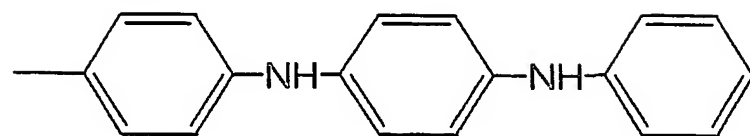
式:

【化20】



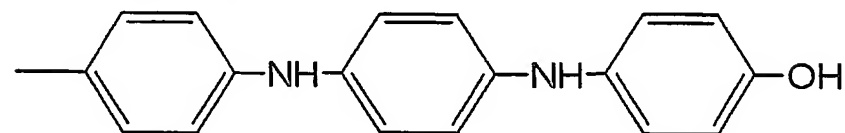
式:

【化21】



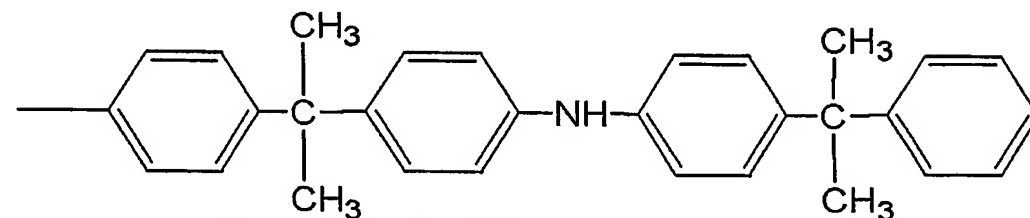
式:

【化22】



式:

【化23】

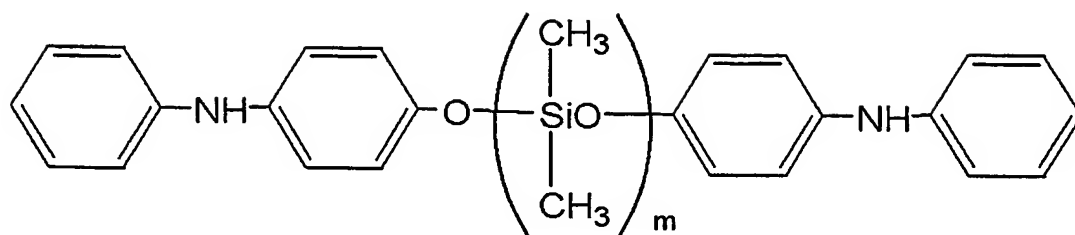


このような R^3 としては、芳香族環上に水酸基を有さない芳香族アミノ基が好ましい。また、上式中、 R^4 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、前記 R^3 の一価炭化水素基と同様の基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、上式中、 R^5 は芳香族アミノ基であり、前記 R^2 の芳香族アミノ基と同様の基が例示される。また、上式中、 X は単結合、酸素原子、アルキレン基、またはアルキレンオキシ基であり、 X のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が例示され、 X のアルキレンオキシ基としては、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基が例示される。 X は好ましくは酸素原子もしくはアルキレン基である。また、上式中、 m は正数であり、好ましくは、1～3,000の範囲内の正数である。また、上式中、 n は0または正数であり、好ましくは0である。なお、 n が0のとき、式中、 R^3 の少なくとも一つは前記例示の芳香族アミノ基であることが必要である。このような芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンとしては、次のような化合物が例示される。なお、式中の m は

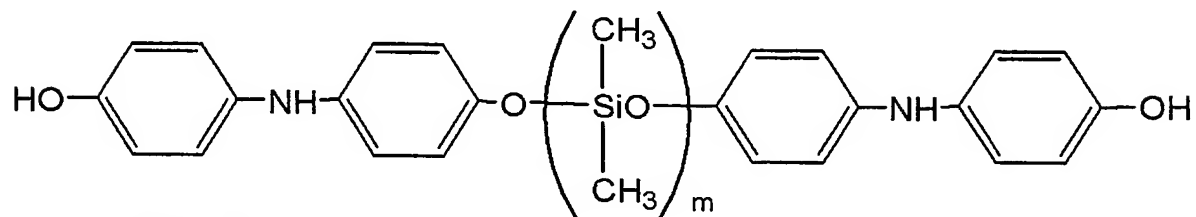
正数であり、p は正数である。

式:

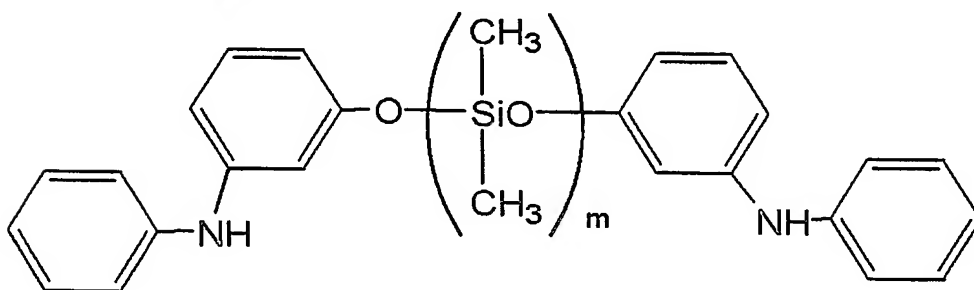
【化 2 4】



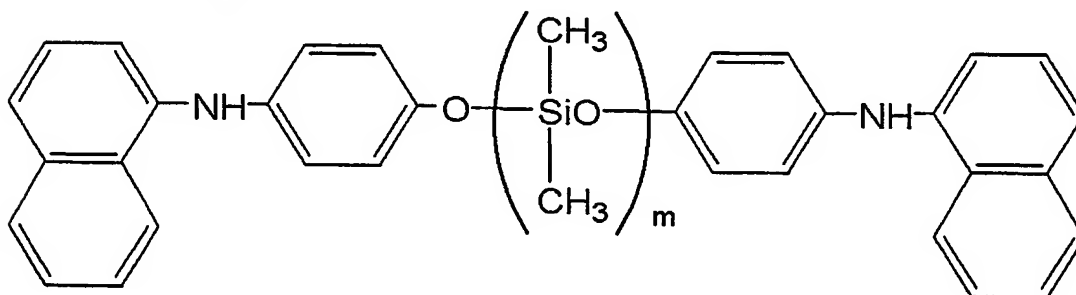
【化 2 5】



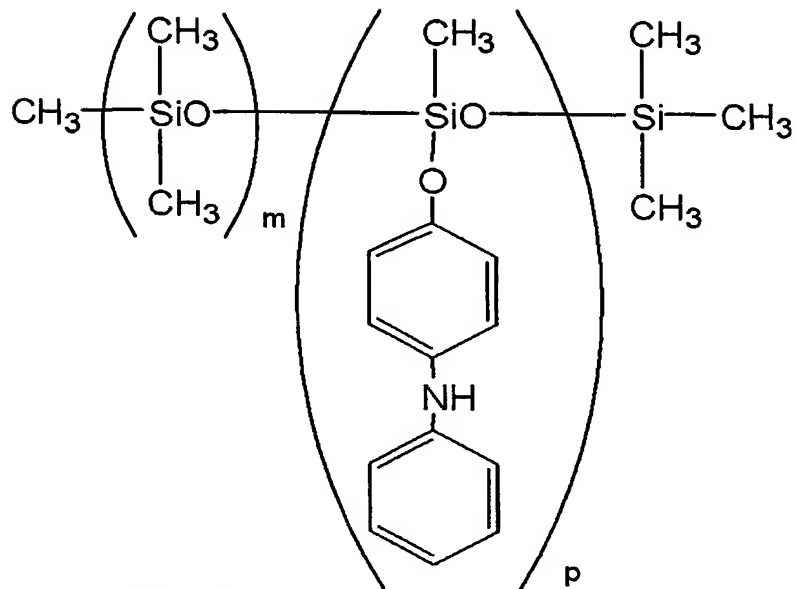
【化 2 6】



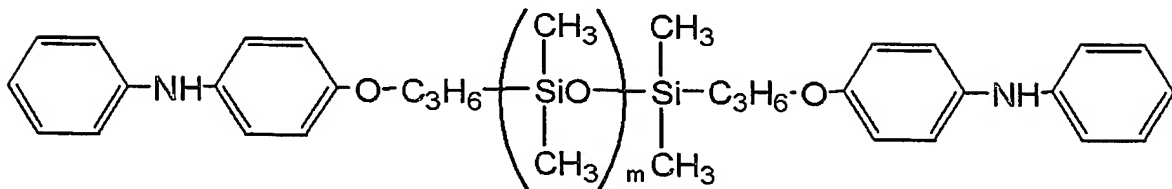
【化 2 7】



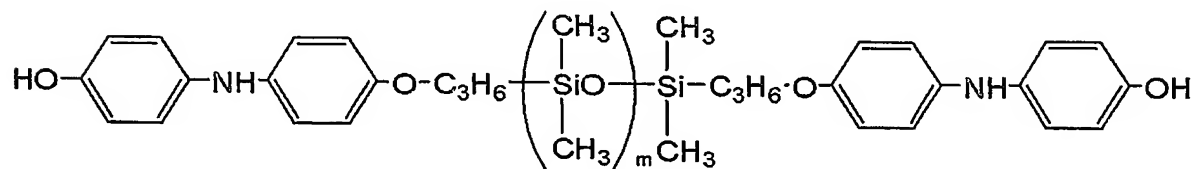
【化 28】



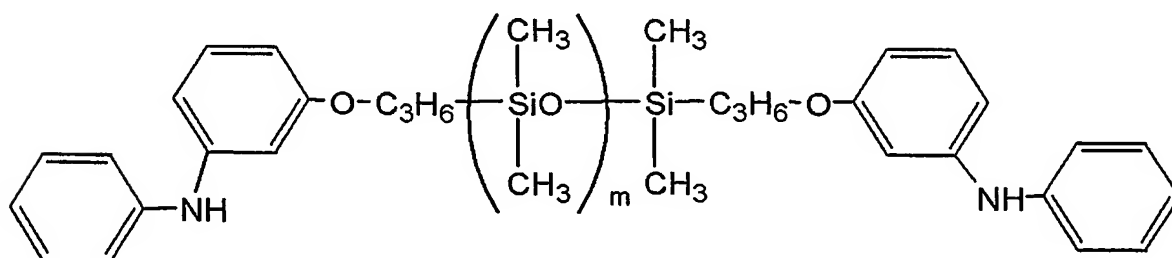
【化 29】



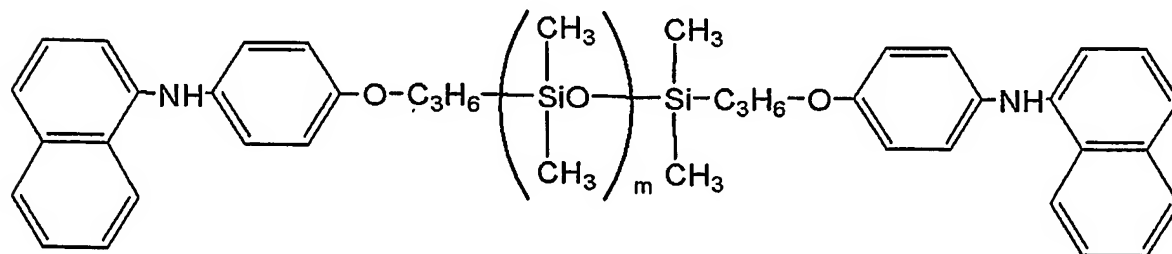
【化 30】

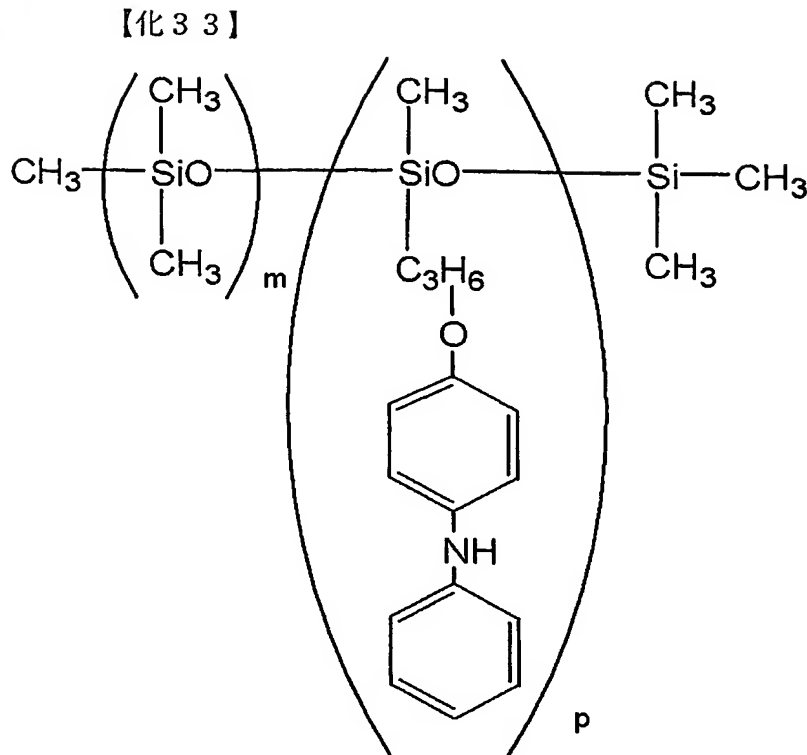


【化 31】



【化 32】





【0018】

このような芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンを調製する方法は、例えば、p-アニリノフェノールまたはナフチルアミノフェノールとアシロキシ官能性ポリオルガノシロキサンとを反応させる方法、p-アニリノフェノールまたはナフチルアミノフェノールとケイ素原子結合塩素原子を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化水素捕捉剤の存在下で反応させる方法が挙げられる。

【0019】

(C) 成分の配合量は、(A) 成分100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲内であり、好ましくは、0.005～8重量部の範囲内であり、特に好ましくは、0.01～5重量部の範囲内である。これは、(C) 成分の配合量が、上記範囲の下限未満であると、高温に曝された後の再はく離性が低下する恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる感圧接着剤が十分に硬化しなくなったり、また粘着力やタックが低下するためである。


【0020】

(D) 成分は本組成物の架橋反応を促進するための白金系触媒である。(D) 成分としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のカルボニル錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のオレフィン錯体が例示され、特に、(A) 成分との相溶性が良好であることから、白金のアルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。この白金のアルケニルシロキサン錯体において、アルケニルシロキサンとしては、例えば、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサンが挙げられる。

【0021】

(D) 成分の配合量は、本組成物の硬化を促進するに十分な量であり、例えば、(A) 成分に対する本成分中の白金金属が重量単位で0.1～1,000ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、1～500ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(D) 成分の配合量が、上記範囲の下限未満であると、得られる感圧接着剤の硬化が著しく遅くなるためであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる感圧接着剤に着色等の問題を生じるからである。

【0022】



本接着剤は、上記の(A)成分～(D)成分からなるが、その他任意の成分として、本組成物の硬化速度を調節するため、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等とエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサン等の硬化反応調整剤を配合してもよい。

【0023】

この硬化反応調整剤の配合量は、本組成物の硬化速度を調節するための有効量であり、一般には、(A)成分100重量部に対して5重量部以下であることが好ましい。これは、この成分の配合量が(A)成分100重量部に対して5重量部をこえると、得られる感圧接着剤の硬化速度が著しく遅くなるからである。

【0024】

また、本接着剤には、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；その他、酸化防止剤、顔料、安定剤を配合してもよい。

【0025】

本発明のシリコン系感圧接着剤は、上記(A)成分～(D)成分、必要に応じてその他任意の成分を混合することにより調製することができる。このようにして調製されたシリコン系感圧接着剤は、基材に塗工した後、室温もしくは加熱することにより硬化して、前記基材の表面に感圧接着層を形成することができる。前記塗工方法としては、グラビアコート、オフセットコート、オフセットグラビア、ロールコート、リバースロールコート、エアナイフコート、カーテンコート、コンマコートが例示される。

【0026】

次に、本発明の粘着テープについて詳細に説明する。

本発明の粘着テープは、支持フィルムと、その上に形成された、上記シリコン系感圧接着剤の硬化によるシリコン系感圧接着層とを有することを特徴とする。支持フィルムとしては、例えば、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等の樹脂が成膜されたフィルムの未延伸または延伸のプラスチック基材、またはこれらの樹脂を被覆したプラスチック基材が挙げられ、特に、耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルスルホン(PES)等の樹脂が好ましい。

【0027】

この粘着テープは、上記のシリコン系感圧接着剤を、支持フィルムに塗工した後、室温もしくは加熱することにより硬化させて、前記フィルムの表面に感圧接着層を形成することにより作製することができる。この塗工方法としては、前記と同様の方法が例示される。支持フィルム上でシリコン系感圧接着剤を硬化させる際には、加熱することが好ましく、50℃以上で加熱することが好ましく、特に、80～200℃の範囲内で加熱することが好ましい。

【実施例】

【0028】

本発明のシリコン系感圧接着剤および粘着テープを実施例、比較例により詳細に説明

する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値であり、生ゴムの可塑性は、JIS K 6249に規定される方法に準じて測定された値(25℃、4.2gの球状試料に1kgfの荷重を3分間かけたときの値)である。また、粘着力、高温に曝した後の再はく離性は次のようにして測定した。

【0029】

[粘着力]

ポリイミド樹脂からなる支持体上にシリコン系感圧接着剤を硬化後の感圧接着層が40μm前後の厚さになるように塗工した後、これを120℃で3分間加熱して粘着シートを作製した。次に、この粘着シートを幅25mmに切断して粘着テープを作製した。この粘着テープを360番耐水研磨紙で研磨処理したステンレススチール板(SUS304)からなる被着体に2Kgのゴムローラを用いて圧着させた。その後、室温下、30分間静置して、これを定速(300mm/分)の引張試験機を用いて、180度引きはがし法により、この粘着力を測定した。

【0030】

[高温に曝した後の再はく離性]

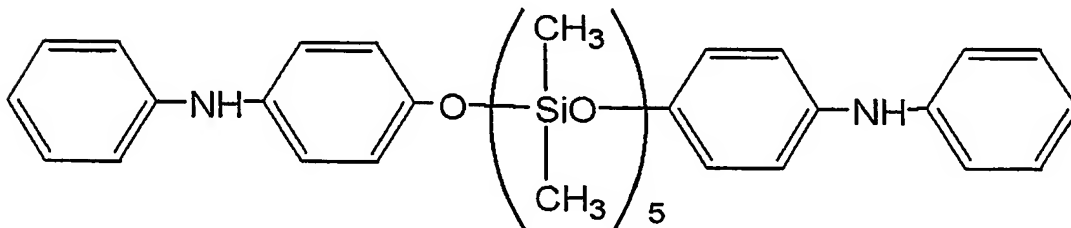
ポリイミド樹脂からなる支持体にシリコン系感圧接着剤を硬化後の感圧接着層が40μm前後の厚さになるように塗工した後、これを120℃で3分間加熱して粘着シートを作製した。次に、この粘着シートを幅25mmに切断して粘着テープを作製した。この粘着テープを360番耐水研磨紙で研磨処理したステンレススチール板(SUS304)からなる被着体に2Kgのゴムローラを用いて貼り合わせた。その後、200℃~300℃の間を10℃刻みに設定したオーブンで2時間エージングし、オーブンから取り出し、室温下、30分間静置して、これを定速(300mm/分)の引張試験機を用いて、180度で引きはがしてステンレス板に対する糊残りを目視で確認し、感圧接着層がステンレススチール板に全く残らない場合を再はく離性良好であるとして、○で示し、感圧接着層がステンレススチール板に残った場合を再はく離性不良として、×で示した。

【0031】

[実施例1]

分子鎖両末端と側鎖の一部にビニル基を有するジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム(可塑性=135、ビニル基の含有量=0.2重量%)25.6重量部、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から成り、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が0.8であるメチルポリシロキサンレジン(60重量%キシレン希釈溶液54.6重量部、粘度が20mPa・sであり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.55重量%)0.2重量部、2-メチル-3-ブチン-2-オール0.2重量部、式:

【化34】



で表されるp-アニリノフェノキシ基含有ジメチルシロキサン0.2重量部、およびトルエン69.2重量部を混合した後、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(この錯体中の白金金属が上記のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴムとメチルポリシロキサンレジンの合計に対して重量単位で100ppmとなるような量)を添加して、オルガノポリシロキサン成分が40重量%であるシリコン系感圧接着剤を調製した。このシリコン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表1に示した。

【0032】

[比較例 1]

実施例 1 において、p-アニリノフェノキシ基含有ジメチルシロキサン 0.2 重量部の代わりにトルエンを 0.2 重量部追加した以外は実施例 1 と同様にしてシリコン系感圧接着剤を調製した。このシリコン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表 1 に示した。

【0033】

【表 1】

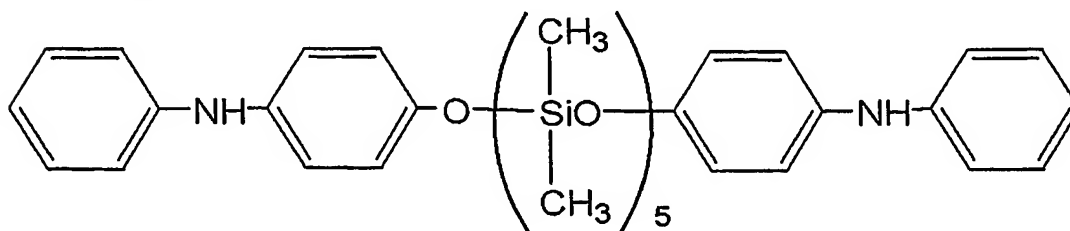
		実施例 1	比較例 1
粘着力 (N/m)		245	270
再はく離性 (温度)	200℃	○	○
	210℃	○	○
	220℃	○	○
	230℃	○	○
	240℃	○	○
	250℃	○	○
	260℃	○	×
	270℃	○	×
	280℃	○	×
	290℃	×	×

【0034】

[実施例 2]

分子鎖両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサン生ゴム (可塑度 = 136、ビニル基の含有量 = 0.02 重量%) 25.6 重量部と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から成り、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が 0.8 であるメチルポリシロキサンレジン 60 重量% キシレン希釈溶液 54.6 重量部、粘度が 20 mPa・s であり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 1.55 重量%) 0.2 重量部、2-メチル-3-ブチン-2-オール 0.2 重量部、式:

【化 35】



で表される p-アニリノフェノキシ基含有ジメチルシロキサン 0.2 重量部、およびトル

エン 69.2 重量部を混合した後、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン錯体（この錯体中の白金金属が上記のジメチルポリシロキサンとメチルポリシロキサンレジンの合計に対して重量単位で 100 ppm となるような量）を添加して、オルガノポリシロキサン成分が 40 重量%であるシリコーン系感圧接着剤を調製した。このシリコーン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表 2 に示した。

【0035】

【比較例 2】

実施例 2 において、p-アニリノフェノキシ基含有ジメチルシロキサン 0.2 重量部の代わりにトルエンを 0.2 重量部追加した以外は実施例 2 と同様にしてシリコーン系感圧接着剤を調製した。このシリコーン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表 2 に示した。

【0036】

【表 2】

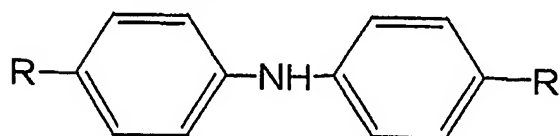
		実施例 2	比較例 2
粘着力 (N/m)		291	325
再はく離性 (温度)	200℃	○	○
	210℃	○	○
	220℃	○	○
	230℃	○	×
	240℃	○	×
	250℃	○	×
	260℃	×	×

【0037】

【実施例 3】

分子鎖両末端と側鎖の一部にビニル基を有するジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（可塑性＝135、ビニル基の含有量＝0.07 重量%）25.6 重量部と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から成り、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が 0.8 であるメチルポリシロキサンレジンの 60 重量%キシレン希釈溶液 54.6 重量部、粘度が 20 mPa・s であり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝1.55 重量%）0.2 重量部、2-メチル-3-ブチン-2-オール 0.2 重量部、平均式：

【化 36】



（式中、R は H、tert-C₈H₁₇）

で表される芳香族アミン混合物 0.6 重量部、およびトルエン 68.8 重量部を混合した後

、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体（この錯体中の白金金属が上記のジメチルポリシロキサンとメチルポリシロキサンレジンの合計に対して重量単位で100ppmとなるような量）を添加して、オルガノポリシロキサン成分が40重量%であるシリコーン系感圧接着剤を調製した。このシリコーン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表3に示した。

【0038】

[比較例3]

実施例3において、芳香族アミン混合物0.6重量部の代わりにトルエンを0.6重量部追加した以外は実施例3と同様にしてシリコーン系感圧接着剤を調製した。このシリコーン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表3に示した。

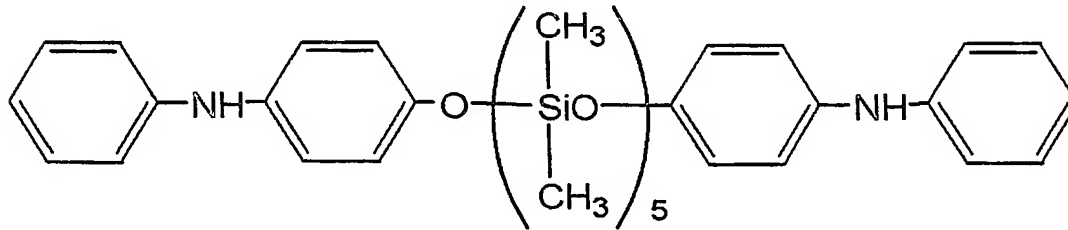
【0039】

[実施例4]

分子鎖両末端と側鎖の一部にビニル基を有するジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム（可塑度=135、ビニル基の含有量=0.07重量%）25.6重量部と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から成り、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のマール比が0.8であるメチルポリシロキサンレジンの60重量%キシレン希釈溶液54.6重量部、粘度が20mPa・sであり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.55重量%）0.2重量部、2-メチル-3-ブチン-2-オール0.2重量部、

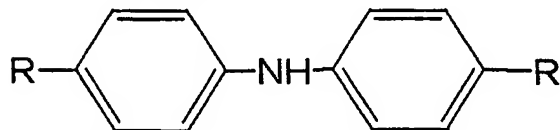
式:

【化37】



で表されるp-アニリノフェノキシ基含有ジメチルシロキサン0.3重量部、平均式:

【化38】



(式中、RはHおよびtert-C₈H₁₇である。)

で表される芳香族アミン混合物0.3重量部、およびトルエン68.8重量部を混合した後、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体（この錯体中の白金金属が上記のジメチルポリシロキサンとメチルポリシロキサンレジンの合計に対して重量単位で100ppmとなるような量）を添加して、オルガノポリシロキサン成分が40重量%であるシリコーン系感圧接着剤を調製した。このシリコーン系感圧接着剤を用いて粘着テープを作製した。この粘着テープの粘着力および再はく離性を評価し、それらの結果を表3に示した。

【0040】

【表 3】

		実施例 3	実施例 4	比較例 3
粘着力 (N/m)		2 2 6	2 5 7	2 4 5
再 は く 離 性 (温 度)	2 0 0℃	○	○	○
	2 1 0℃	○	○	○
	2 2 0℃	○	○	○
	2 3 0℃	○	○	○
	2 4 0℃	○	○	○
	2 5 0℃	○	○	×
	2 6 0℃	○	○	×
	2 7 0℃	○	○	×
	2 8 0℃	○	○	×
	2 9 0℃	×	×	×


【0041】

なお、高温に曝した後の再はく離性の評価において、(C)成分として芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンを使用した実施例 1、2 では芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンの変色によりステンレススチール板上の粘着テープを剥がした後の痕跡が顕著であったのに対して、(C)成分として、芳香族アミン化合物と芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンを併用した実施例 4 では、芳香族アミノ基含有オルガノシロキサンの変色が抑えられ、ステンレススチール板上の粘着テープを剥がした後の痕跡がわずかであった。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の粘着テープは、高温に曝された後の再はく離性が良好であることから、電気回路基板のはんだリフロー工程における、熱処理用マスキングテープとして好適である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温に曝された後の再はく離性が良好である感圧接着層を形成するシリコーン系感圧接着剤、および高温に曝された後の再はく離性が良好である粘着テープを提供する。

【解決手段】 (A) (a) 一分子中に平均1個以上のアルケニル基を有する生ゴム状のオルガノポリシロキサンと (b) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位 (式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) と $SiO_{4/2}$ 単位から本質的に成るオルガノポリシロキサンレジンの混合物、もしくは前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の部分縮合反応物、(B) 一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(C) 芳香族アミン化合物および/または芳香族アミノ基含有オルガノシロキサン、および (D) 白金系触媒から少なくともなるシリコーン系感圧接着剤、およびこの感圧接着剤の硬化によるシリコーン系感圧接着層を有する粘着テープ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-121005
受付番号	50400648512
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 4月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 4月16日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 1 2 1 0 0 5

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社